

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-266898  
 (43)Date of publication of application : 22.09.1992

(51)Int.CI. C07H 17/07

(21)Application number : 03-048978  
 (22)Date of filing : 21.02.1991

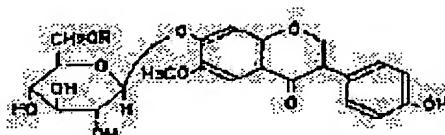
(71)Applicant : ABO SADAKICHI  
 (72)Inventor : KUDO SHIGEMITSU  
 OKUBO KAZUYOSHI

**(54) SOYBEAN ISOFLAVONE GLUCOSIDE**

**(57)Abstract:**

PURPOSE: To provide the subject glucoside such as glycitein-7-O- $\beta$ -6"-O-acetyl)-D- glucopyranoside capable of being isolated and purified from the inexpensive embryonic axes of soybeans, and having physiological activities such as oxidation resistance, estrogen action, anti-bacterial property and anti-cancer property.

CONSTITUTION: The embryonic axes of soybeans are ground and extracted with a 70% aqueous alcohol three times. The extracted solution is vacuum-dried with a rotary evaporator, sufficiently dissolved in a mixture of butanol and water and subsequently vigorously stirred in a separating funnel to extract the glucosides of the soybeans. The butanol layer is concentrated and dried with a rotary evaporator to produce a fraction of the crude soybean glucoside. The crude fraction is purified by a gel-filtration method, thin layer chromatography or high performance liquid chromatography to provide a soybean isoflavone glucoside comprising glycitein-7-O- $\beta$ -(6"-O-acetyl)-D- glucopyranoside and glycitein-7-O- $\beta$ -(6"-malonyl)-D-glucopyranoside. soybeans.



**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-266898

(43) 公開日 平成4年(1992)9月22日

(51) Int.Cl.<sup>®</sup>

F C 07 H 17/07

識別記号

府内整理番号

7822-4C

F I

技術表示箇所

特開平4-45634

1992.9.23 登録

在庫

審査請求 未請求 請求項の数1(全6頁)

(21) 出願番号

特開平3-48978

(22) 出願日

平成3年(1991)2月21日

(71) 出願人 591043400

阿保 定吉

青森県青森市大字浜田字玉川124番地

(72) 発明者 工藤 重光

青森県青森市大字浜田字玉川1202番地 か

ねさ味噌株式会社内

(72) 発明者 大久保 一良

宮城県仙台市泉区南中山3丁目18番15号

(74) 代理人 弁理士 新関 和郎

(54) 【発明の名称】 大豆イソフラボン配糖体

(57) 【要約】

【目的】 抗酸化、エストロゲン、抗腫、抗癌等の生理作用が報告されて、食品中の機能性成分として注目されてきている大豆イソフラボン成分の、単離・精製の工業化をコスト的に可能にするために、大豆の胚軸を出発原料として単離・精製し得る新規な大豆イソフラボン配糖体を提供する。

【構成】 グリシテイン-7-O- $\beta$ -(6"-O-アセチル)-D-グルコピラノサイドおよびグリシテイン-7-O- $\beta$ -(6"-O-マロニル)-D-グルコピラノサイドからなる大豆イソフラボン配糖体。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 グリシテイン-7-O- $\beta$ -(6"-O-アセチル)-D-グルコピラノサイドおよびグリシテイン-7-O- $\beta$ -(6"-O-マロニル)-D-グルコピラノサイドからなる大豆イソフラボン配糖体。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、大豆から単離した大豆イソフラボン配糖体に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、大豆イソフラボン配糖体として、ダイシン、グリシチン、ゲニスチン、6"-O-アセチルダイシンおよび6"-O-アセチルゲニスチンの5種類が報告されている。

【0003】 大豆イソフラボン配糖体の単離の例としては、ナイト(Nait)らは、全粒大豆粉から、ダイシン、グリシチンおよびゲニスチンを単離した例(Phytochemistry 1973年 169~170 頁参照)がある。

【0004】 これに対し、太田らは、脱脂大豆から、ダイシン、ゲニスチン、6"-O-アセチルダイシンおよび6"-O-アセチルゲニスチンを単離したが、グリシチンの存在を確認することができなかつたと報告している(Agric. Biol. Chem. 1980年 469~470 頁およびAgric. Biol. Chem. 1979年1415~1419頁参照)。

【0005】 また、ファーマカリデス(Farmakidis)も焙煎した脱脂大豆フレークから、イソフラボン成分を単離し、太田らと同じくグリシチンを確認できなかつたと報

10

2

告している(J. Agric. Food Chem. 1985年385~389頁参照)。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 大豆から単離した大豆イソフラボン成分は、抗酸化、エストロゲン、抗菌、抗癌等の生理作用が報告されていることで、食品中の機能性成分としても注目されてきているが、従来の大豆から単離したイソフラボン成分は、コストを無視して単離しているもので、工業的に得るのにはコスト的に問題がある。

【0007】 本発明は、この問題を解決するためになされたものであって、この食品中の機能性成分として注目されている大豆イソフラボン成分を、工業的に採算のあうものとして、単離することが、可能となる新たな手段を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上述の目的のために種々の研究を重ねて得られた知見に基いて完成したものである。

20

【0009】 従来の大豆イソフラボン成分の単離が、5種類あるとされている大豆イソフラボン配糖体のうちで、グリシチンについてはなされていないことから、まず、このグリシチン成分についての研究を行なった。

【0010】 大豆を種皮、子葉および胚軸に分け、部位別のイソフラボン成分含量を測定した結果

【表1】

表1 大豆の部位別イソフラボン成分含量 (mg/100g)

	胚軸	子葉	種皮
ダイジン (Daidzin)	320	45	-
グリシチン (Glycitin)	485	- <sup>a)</sup>	-
ゲニスチン (Genistin)	118	80	-
6"-O- マロニルダイジン (6"-O-malonyl daidzin)	423	70	-
6"-O- マロニルグリシチン <sup>a)</sup> (6"-O-malonyl glycitin)	445	-	-
6"-O- マロニルゲニスチン (6"-O-malonyl genistin)	144	117	-
6"-O- アセチルダイジン (6"-O-acetyl daidzin)	2	2	-
6"-O- アセチルグリシチン (6"-O-acetyl glycitin)	6	-	-
6"-O- アセチルゲニスチン (6"-O-acetyl genistin)	105	1	-
ダイゼイン (Daidzein)	102	33	-
グリチtein (Glycitein)	-	-	-
ゲニステイン (Genistein)	35	48	-

<sup>a)</sup> 検出されず

にあるように、グリシチンは、胚軸にのみ高濃度で存在することを明らかにすることことができた。さらに、数品種のイソフラボン成分含量を測定した結果、胚軸の総イソフラボン成分濃度は、子葉の20~60倍高濃度であり、大豆のイソフラボン成分の30~50%が全粒大豆重量の2~3%にすぎない胚軸に極在していることも分かった。また、胚軸からは、既知イソフラボン成分とは、明らかに異なる成分が検出され、この成分は、その特性から推測して文献未記載の新規なイソフラボン物質であると判断された。

【0011】そして、この新規なイソフラボン成分の単離、精製を研究したところ、大豆胚軸を出発原料として用い、次のような方法で単離、精製をすることができた。

【0012】即ち、大豆胚軸から含水エタノールにより大豆配糖体成分を抽出し、抽出液を濃縮・乾固した抽出エキスを得た。

【0013】このエキスを水に分散後、ブタノールを添加し、ブタノール層にイソフラボン成分を抽出することにより大豆オリゴ糖を除去した。

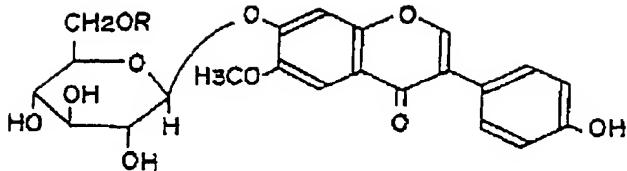
【0014】このブタノール層を濃縮・乾固後、メタノールに溶解し、セファデックスLH-20によるゲル通過で粗イソラボン画分を得た。

【0015】この粗イソラボン画分を高速液体クロマトグラフィー(HPLC)で処理することにより、2種類の新規なイソフラボン物質を単離することができた。ただし、上記の単離法は一例であって、類似の性質を示す溶媒ないし溶媒系の使用や、その他の条件の変更も可能である。

【0016】単離したイソフラボン物質を、核磁気共鳴スペクトル等の機器分析で検討した結果、新規なイソフラボン物質であることを確認し、その構造を決定することができた。即ち、この単離したイソフラボン物質は、  
【化1】

5

6



I; R=C(=O)CH<sub>2</sub>COOH Glycitein 7-O- $\beta$ -(6'-O-malonyl)-  
D-glucopyranoside

II; R=C(=O)CH<sub>3</sub> Glycitein 7-O- $\beta$ -(6'-O-acetyl)-  
D-glucopyranoside

### 新規なイソフラボンの構造

に示している如く、グリシテイン-7-O- $\beta$ -(6"-O-アセチル)-D-グルコピラノサイドおよびグリシテイン-7-O- $\beta$ -(6"-O-マロニル)-D-グルコピラノサイドと記すことのできる化学構造を持つ新規なイソフラボン物質である。

【0017】そして、この新規なイソフラボン物質は、大豆の総イソフラボン成分の30~50%が極在していて、全粒大豆重量の2~3%にすぎない胚軸を出発原料として、単離し精製して得られるものであるから、従来手段で得られる大豆イソフラボン成分に比して遙かに単離精製のコストが低減できて単離・精製の工業化を可能とするものである。

【0018】それ故、本発明においては、前述の目的を達成するための手段として、この大豆胚軸から抽出される上記化学構造を持つ新規な大豆イソフラボン配糖体を提起するものである。

【0019】

【実施例】次に実施例を詳述する。大豆胚軸を粉碎後、5倍量の70%含水エタノールで3回抽出し、この抽出液をロータリーエバボレーターで減圧乾固した。

【0020】この減圧乾固物にブタノールと水を各1リットル添加し、充分に溶解後、分液ロートに入れ、激しく攪拌することにより大豆配糖体成分を抽出した。

【0021】一晩静置後、ブタノール層をロータリーエバボレーターで、濃縮・乾固し、粗大豆配糖体画分を得た。

【0022】この粗大豆配糖体画分をメタノールに溶かしてセファデックス LH-20カラム(5×74cm)に供し、100%メタノールで溶出した。溶出画分を薄層クロマトグラフィーおよび高速液体クロマトグラフィーで分析し、各溶出成分の同定を行なった。新規イソフラボンの溶出画分を集めて濃縮・乾固し、逆相系カラムを用いた液体クロマトグラフィーで処理することになって、新規イソフラボン物質IとIIをそれぞれ単離した。

【0023】単離したイソフラボン成分IとIIのスペク

トルデータは、

【表2】

① FAB-MS

#### イソフラボンI

m/z: 533 (M+H), 555 (M+Na)  
447 (M+H-86)  
285 (M+H-86-162)

#### イソフラボンII

m/z: 489 (M+H), 511 (M+Na), 527 (M+K)  
447 (M+H-42)  
285 (M+H-42-162)

【表3】

7

8

②  $^{13}\text{C}$ -核磁気共鳴スペクトル  
(100MHz, DMSO-d<sub>6</sub>中)

【表4】

	I	II	
A および C環炭素			
C-2	153.1	153.1	
C-3	123.1	123.1	
C-4	174.4	174.3	
C-5	104.8	104.8	
C-6	147.4	147.4	
C-7	151.2	151.1	
C-8	103.6	103.5	10
C-9	151.2	151.2	
C-10	117.9	117.9	
B環炭素			
C-1'	122.6	122.5	
C-2'	130.0	130.0	
C-3'	115.0	114.9	
C-4'	157.2	157.2	
C-5'	115.0	114.8	
C-6'	130.0	130.0	
OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	55.9	55.8	
グルコース炭素			20
C-1"	99.4	99.3	
C-2"	72.9	72.9	
C-3"	76.5	76.5	
C-4"	69.6	69.7	
C-5"	73.8	73.8	
C-6"	64.0	63.3	
マロニル基炭素			
COOR	167.0		
CH <sub>2</sub>	41.5		
COOH	168.0		
アセチル基炭素			30
COOR		170.3	
CH <sub>3</sub>		20.6	

③  $^1\text{H}$ -核磁気共鳴スペクトル(400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>中)

	I	II
<b>A および C環</b>		
C-2	8.32s	8.38s
C-5	7.47s	7.48s
C-8	7.31s	7.31s
OHe	3.88s	3.88s
<b>B 環</b>		
C-2"	7.40d(8.8)	7.41d(7.7)
C-3"	6.82d(8.8)	6.83d(8.4)
C-5"	6.82d(8.8)	6.83d(8.4)
C-6"	7.40d(8.8)	7.41d(7.7)
<b>グルコース</b>		
C-1"	5.20d(7.8)	5.22d(7.0)
C-2"-5"	3.15-3.80m	3.15-3.80m
C-6" <sup>a</sup>	4.38d(10.7)	4.31d(11.4)
C-6" <sup>b</sup>	4.12dd(12.2, 6.8)	4.06dd(11.7, 7.0)
<b>マロニル基</b>		
C-2"	3.17s	
<b>アセチル基</b>		
C-2"		2.00s

の通りであった。

【0024】これらの結果から、イソフラボン物質Iをグリシテイン-7-O- $\beta$ -(6"-O-マロニル)-D-グルコビラノサイド、イソフラボン物質IIをグリシテイン-7-O- $\beta$ -(6"-O-アセチル)-D-グルコビラノサイドであると決定した。

【0025】

【発明の効果】以上説明したように、本発明による大豆イソフラボン配糖体は、大豆の総イソフラボン成分の30~50%が極在していて、全粒大豆重量の2~3%にすぎない胚軸を、出発原料として、単離し精製して得られるものであるから、単離・精製の工業化が、コストにおいて充分に可能なものとなる。